

No English title available.

Patent Number: FR2774689
Publication date: 1999-08-13
Inventor(s): GALLI DANIELE;; SPERONI FRANCO
Applicant(s): NYLTECH ITALIA (IT)
Requested Patent: ☐ FR2774689
Application Number: FR19980001860 19980211
Priority Number(s): FR19980001860 19980211
IPC Classification: C08K5/3492; C08K3/34; C08J5/08; B29C45/00; B29C47/00; B29C49/00; C08L77/00
EC Classification: C08K3/34B, C08K5/3492S
Equivalents: AU2924899, BR9907981, CA2320373, ☐ EP1045881 (WO9941309), PL342195,
☐ WO9941309

Abstract

The invention concerns a flame-proofed polyamide composition to be used in particular for making moulded objects. The invention concerns a polyamide based composition comprising a flame-proofing system consisting of a melamine derivative and a mineral filler consisting of kaolin. The composition is particularly useful for making moulded objects used in the field of electrical or electronic connector engineering such as elements of circuit breakers, switches and connectors.

BEST AVAILABLE COPY

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 774 689**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **98 01860**

⑤① Int Cl⁶ : C 08 K 5/3492, C 08 K 3/34, C 08 J 5/08, B 29 C 45/
00, 47/00, 49/00, C 08 L 77/00

①⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 11.02.98.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : *NYLTECH ITALIA — IT.*

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.08.99 Bulletin 99/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : GALLI DANIELE et SPERONI
FRANCO.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ **COMPOSITION POLYAMIDE IGNIFUGÉE.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition poly-
amide ignifugée notamment utilisable pour la fabrication
d'articles moulés.

L'invention propose une composition à base de polyami-
de comprenant un système d'ignifugation constitué par un
dérivé de mélamine et une charge minérale constituée par
du kaolin. La composition est notamment utile pour la réali-
sation d'articles moulés employés dans le domaine de la
connectique électrique ou électronique tels que éléments de
disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs.

FR 2 774 689 - A1



COMPOSITION POLYAMIDE IGNIFUGEE

La présente invention concerne une composition polyamide ignifugée notamment utilisable pour la fabrication d'articles moulés.

5 Elle concerne plus particulièrement une composition polyamide ignifugée par un système ignifugeant sans halogène ni phosphore.

Les compositions à base de résine polyamide sont utilisées pour la réalisation d'articles par différents procédés de mise en forme désignés par le terme générique "moulage". Ces articles sont utilisés dans de nombreux domaines techniques. Parmi
10 ceux-ci la réalisation de pièces de systèmes électriques ou électroniques est une application importante requérant des propriétés particulières. Ainsi, ces pièces doivent présenter des propriétés mécaniques élevées mais également des propriétés de résistance chimique, d'isolation électrique et surtout une résistance au feu élevées.

L'ignifugation des compositions à base de résine polyamide a été étudiée depuis
15 très longtemps. Ainsi, les ignifugeants principaux utilisés sont le phosphore rouge et, des composés halogénés tels que le dibromophénol, les polybromodiphényles, les polybromodiphénoxydes, les et le polystyrènes bromés. Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle classe d'ignifugation a été trouvée, à savoir, des composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés
20 comme le cyanurate de mélamine et plus récemment les phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine.

L'avantage de cette dernière classe d'ignifugeants réside dans le fait que les composés concernés ne contiennent pas d'halogènes ni de phosphore libre. En effet, les ignifugeants contenant des halogènes ou du phosphore rouge peuvent générer des gaz
25 ou vapeurs toxiques lors de la combustion de la composition polyamide. Toutefois, les composés de mélamine utilisés seuls ne permettent pas d'obtenir une ignifugation satisfaisante des compositions à base de polyamide notamment quand elles contiennent des charges de renfort sous forme de fibres telles que fibres de verre, fibres minérales ou fibres organiques thermostables. En outre, les composés de mélamine fluidifiant le
30 polyamide quand il brûle provoquent la formation de gouttes. Cette formation de gouttes est néfaste et peut provoquer l'inflammation des produits avec lesquels elles rentrent en contact comme le coton dans le test UL 94 décrit ci-après.

Pour résoudre ce problème, il a été proposé d'associer au composé de mélamine un autre composé tel qu'une charge minérale comme l'hydroxyde de magnésium comme
35 décrit dans le brevet US 5 482 985. Toutefois, la quantité de composé de mélamine nécessaire pour obtenir les propriétés d'ignifugation désirées est toujours d'un niveau

élevé. Cette concentration élevée en composé de mélamine présente certains inconvénients notamment pendant la fabrication de la composition, tels que production de vapeur des composés mélaminés ou pendant la production des articles moulés tels que obstructions des conduits de ventilation et des dépôts dans les moules.

5 La présente invention a notamment pour objectif de remédier à ces inconvénients en proposant un nouveau système d'ignifugation à base de composés de mélamine avec une teneur en composé de mélamine relativement faible.

A cet effet, l'invention propose une composition à base de polyamide comprenant un système d'ignifugation caractérisée en ce que ce système d'ignifugation est constitué
10 par un dérivé de mélamine et une charge minérale constituée par du kaolin.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration pondérale en dérivé de mélamine est comprise entre 1 et 30 % en poids par rapport au poids de résine polyamide, et avantageusement entre 7 et 10 % en poids.

Selon encore une autre caractéristique la concentration pondérale en kaolin est
15 comprise entre 5 et 40 % en poids par rapport au poids de résine polyamide. Avantageusement cette concentration est comprise entre 10 et 30 % en poids.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le kaolin est un kaolin calciné.

Ainsi, à titre d'exemple les kaolins calcinés convenables pour l'invention peuvent être obtenus à partir d'aluminosilicates hydratés, appelés kaolinite, traités par un procédé
20 de déshydratation à chaud.

Ces charges utilisées dans les compositions chargées à base de polyamide donnent des propriétés de caractère fortement isotrope à ces compositions.

Les kaolins utilisés dans la présente invention sont de préférence traités en surface par des agents de couplage tels que des aminosilanes, pour améliorer leur compatibilité
25 avec le polyamide.

La masse volumique des kaolins est typiquement égale à environ 2,6-2,65 g/cm³. La taille moyenne des particules de kaolin est inférieure à 2µm.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le système ignifugeant comprend un composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique et présentant une
30 tension de vapeur faible aux températures de mélange avec la matrice polymérique notamment pendant le procédé de fabrication du mélange, par exemple à des températures comprises entre 200°C environ et 350°C environ. Comme exemples d'acides carboxyliques convenables, on peut citer les acides monocarboxyliques, tels que l'acide miristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide
35 benzoïque, l'acide salicylique et généralement les acides monocarboxyliques

- comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 10, les acides dicarboxyliques tels que l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pymélique, l'acide decanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, ou polycarboxyliques tels que l'acide trimésique. Ce
- 5 composé, par une action de diminution des longueurs de chaîne du polyamide quand celui-ci est fondu par la flamme, provoque des formations de gouttes de faible dimension donc présentant un rapport élevé surface/masse. Ainsi, la température de ces gouttes diminuera très rapidement et elles ne pourront plus enflammer les éléments avec lesquels elles rentrent en contact.
- 10 Avantageusement, l'acide mono-, di ou polycarboxylique est présent à une concentration pondérale comprise entre 0,01 % et 3 % par rapport à la résine polyamide, de préférence comprise entre 0,05 % et 1%.
- Le polyamide est choisi dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'un diacide carboxylique linéaire avec une diamine linéaire ou
- 15 cyclique comme le PA 6.6., PA.6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre un diacide carboxylique aromatique et une diamine linéaire ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, les polyamides obtenus par polycondensation d'un aminoacide sur lui-même, l'acide-amino pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 11, PA
- 20 12. Le procédé de l'invention est également convenable pour traiter les copolyamides dérivés notamment des polyamides ci-dessus, ou les mélanges de ces polyamides ou copolyamides.
- Les polyamides préférés sont le polyhexaméthylène adipamide, le polycaprolactame, ou les copolymères et mélanges entre le polyhexaméthylène
- 25 adipamide et le polycaprolactame.
- Les composés ou dérivés de mélamine convenables pour l'invention sont choisis dans le groupe comprenant le cyanurate de mélamine décrit dans les brevets japonais JP-A-53/51250, JP-A-54/118454 ou JP-A-54/16565, les phosphates et polyphosphates de mélamine décrits dans le brevets wo 9609344.
- 30 Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comprend des charges de renfort choisies dans le groupe comprenant des fibres de verre, fibres minérales telles que fibres de céramique, fibres organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide.
- La concentration pondérale des charges de renfort est comprise avantageusement
- 35 entre 1 % et 50 % en poids par rapport au poids de résine polyamide.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre tous les additifs habituellement utilisés dans les compositions à base de polyamide utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les stabilisants U.V., les antioxydants, les lubrifiants, les pigments, colorants, plastifiants ou des agents modifiant la résilience.

A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les amines aromatiques.

Les stabilisants U.V. sont généralement des benzotriazoles, des benzophénones ou des HALS.

Les compositions de l'invention sont obtenus par mélange des différents constituants généralement dans une extrudeuse mono ou baxis, à une température suffisante pour maintenir la résine polyamide en milieu fondu. Généralement, le mélange obtenu est extrudé sous forme de joncs qui sont coupés en morceaux pour former des granulés.

L'addition des additifs ou du système ignifugeant peut être réalisée par ajout de ces composés dans le polyamide fondu sous forme pure ou sous forme de mélange concentré dans une résine telle que par exemple une résine polyamide.

Les granulés obtenus sont utilisés comme matière première pour alimenter les procédés de fabrication d'articles moulés tels que les procédés d'injection, d'extrusion, d'extrusion-soufflage.

Ainsi, la composition de l'invention convient particulièrement pour la fabrication d'articles utilisés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique tels que éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs ou analogues.

Les propriétés des compositions de l'invention sont déterminées sur des éprouvettes, selon les méthodes suivantes :

- Résistance à la flamme - test UL-94 selon la procédure des "Underwriters Laboratories"

Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur de 1,6 mm et 0,8 mm. Le résultat est codifié comme suit :

→N.C.: non classé (ignifugation faible)

→V-2 : le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes (auto-extinction), goutte de polyamide enflammant le coton

→V-1 : temps moyen de combustion inférieur à 25 secondes (auto-extinction), pas d'inflammation du coton par la goutte

→V-0 : temps moyen de combustion inférieur à 5 secondes (auto-extinction), pas d'inflammation du coton

- Résistance au fil incandescent mesurée selon la norme IEC 695-2-1 sur des éprouvettes d'épaisseur 3,0 mm ; 1,6 mm et 1 mm.

Les propriétés mécaniques sont déterminées selon les méthodes suivantes :

- résistance à la traction selon la norme ISO R 527 après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et une humidité relative de 50 %
- 10 - allongement à la rupture selon la norme ISO 527
- module selon la norme ISO 527
- résistance aux chocs IZOD selon la norme ISO 179/leU
- résistance aux chocs CHARPY selon la norme ISO 179/leA
- résistance à la propagation de l'arc électrique selon la norme IEC 112
- 15 - HDT, température de déformation sous une charge de 1,81 MPa, selon la norme ISO 75
- indice de fluidité en milieu fondu (MFI) (g/10 min) déterminé selon la norme ASTM 1238
- indice de viscosité mesurée à partir d'une solution de polymère dans l'acide formique
- 20 selon la norme ISO 307

L'invention est illustrée par les exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif et sans effet limitant sur la portée de l'invention.

- Différentes compositions ont été fabriquées par mélange de polyamide avec un cyanurate de mélamine, une charge minérale du type kaolin et des fibres de verre.

Le mélange est réalisé dans une extrudeuse monovis à une température de 250°C. Le mélange est extrudé sous forme de joncs pour former des granulés par coupe de ces granulés.

Les matériaux utilisés sont :

- 30 Polyamide A₁ : polyhexaméthylène adipamide (PA 6.6) de viscosité relative (IV) égale à 126
- Polyamide A₂ : copolyamide comprenant 90 % de motifs PA 6.6 et 10 % motifs polycaprolactame (PA 6) de viscosité relative (IV) égale à 142
- 35 Polyamide A₃ : polycaprolactame (PA 6) de viscosité relative (IV) égale à 148
- composé de mélamine B : cyanurate de mélamine commercialisé sous le nom commercial "MELAPUR MC 25"
- charge minérale C₁ : kaolin calciné commercialisé sous le nom commercial "TRANSLINK 445"

charge minérale C₂ : Wollastonite

fibres de verre D : fibres de verre de diamètre 10 µm, sous forme de "chopped strands"

La concentration de chaque composant est indiquée dans le tableau ci-dessous :

- 5 Toutes ces compositions comprennent 0,5 % en poids d'additifs lubrifiant et antioxydant et 0,5 % d'acide isophtalique.

Ex.	Composants	Mélatamine cyanurate	Charge minérale	Fibres de verre
1	A ₁ : 56 % A ₃ : 10 %	8 %	C ₁ : 25 %	0 %
2	A ₁ : 56 % A ₃ : 10 %	8 %	C ₁ : 20 %	5 %
3	A ₂ : 66 %	8 %	C ₁ : 25 %	0 %
4	A ₂ : 66 %	8 %	C ₁ : 20 %	5 %
5	A ₁ : 66 %	8 %	C ₁ : 25 %	0 %
6	A ₁ : 66 %	8 %	C ₁ : 20 %	5 %
E ₁	A ₃ : 49,0 %	10 %	C ₂ : 40 %	0 %
E ₂	A ₃ : 91 %	8 %	0 %	0 %
E ₃	A ₃ : 79 %	0 %	C ₁ : 20 %	0 %

Les propriétés d'ignifugation et mécaniques de ces compositions sont rassemblées dans le tableau ci-après :

Propriétés	1	2	3	4	5	6	E ₁	E ₂	E ₃
Indice de fluidité g/10 min	24	25	22	8,5	11,5	25	—	—	
résistance aux chocs Charpy entaillés KJ/m ²	2,1	2,1	2,2	2,1	4	3,7	2,4	3,6	6,3
résistance aux chocs Charpy non entaillés KJ/m ²	13,8	22,8	27,2	26,9	85	36,7	39	210	350
résistance à la traction MPa	75,2	86,6	77,8	86,7	79,8	87,6	85	60	70
allongement à la rupture %	1,6	1,7	1,7	1,7	5,2	2,7	2,2	15	25
module MPa	6178	6796	5919	6981	5567	6242	4700	3100	3700
Test UL-94 1,6 mm / 0,8 mm	V0/V0	V2/V0	V2/V0	V0/V2	V0/V0	V2/V0	V2/V2	V0/V2	V2/V2
test au filament incandescent à 3/1,6/1 mm	960/960 /960	960/960 /960	960/960 /960	960/960 /960	960/960 /960	960/960 /960	850/960 /960	960/960 /960	750/650 /850
résistance à la propagation de l'arc à 450 V	bon	bon	bon	bon	bon	bon	-		
HDT (1,81 MPa) °C	111	186	99	162	81	133	-		

- 5 Ces essais montrent l'effet synergique de l'association cyanurate de mélamine et kaolin car le cyanurate de mélamine conduit à une composition présentant de faibles propriétés mécaniques, tandis qu'une composition avec du kaolin mais sans cyanurate de mélamine a des propriétés d'ignifugation et de résistance au fil incandescent médiocres.

REVENDECATIONS

1. Composition à base de polyamide comprenant un système d'ignifugation caractérisée en ce que ledit système d'ignifugation est constitué par un dérivé de
5 mélamine et du kaolin.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la concentration pondérale en dérivé de mélamine est compris entre 1 et 30 % en poids par rapport au poids de polyamide.
10
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la concentration pondérale en kaolin est comprise entre 5 et 40 % en poids par rapport au poids de polyamide.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le kaolin est un kaolin calciné
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le dérivé de mélamine est choisi dans le groupe comprenant le cyanurate de mélamine, le
20 phosphate de mélamine, les polyphosphates ou pyrophosphates de mélamine.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge de renfort choisie dans le groupe comportant les fibres de verre, fibres minérales, fibres organiques résistantes à la chaleur.
25
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le système ignifugeant comprend un acide mono, di ou polycarboxylique.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'acide mono, di ou
30 polycarboxylique est présent à une concentration pondérale comprise entre 0,01 % et 3 % par rapport à la résine polyamide.
9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que l'acide précité est choisi dans le groupe comprenant l'acide miristique, l'acide palmitique, l'acide
35 stéarique, l'acide béhénique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pymélique, l'acide decanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimésique.

10. Article obtenu par moulage, mise en forme d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 553551
FR 9801860

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 279 (C-257), 20 décembre 1984 & JP 59 149955 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 28 août 1984 * abrégé * & DATABASE WPI Week 8440 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-247460 "arc resistant polyamide composition" * abrégé *	1-3,5
A	EP 0 101 207 A (UBE) 22 février 1984 * revendications 1,5,8 *	1-3,5
X	GB 2 097 008 A (EMS-INVENTA) 27 octobre 1982 * page 4, ligne 13 - ligne 32; exemple 16; tableau 5 *	1,4,5
A	DE 37 22 118 A (BRÜGGEMANN) 12 janvier 1989 * revendications 1,5,7,8; exemple 18 *	1,3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 2, 9 juillet 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 5930, "Fire-resistant polyamide compositions" XP002080610 * abrégé * & JP 54 016565 A (NISSAN ET AL.)	1-3,5
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 octobre 1998		Engel, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.